

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Microscopía de efecto túnel

Estudio de la superficie del grafito

Autor:

Ernesto Mamedaliev Guseinova

Director:

César L. Folcia

Índice

1. Introducción y objetivos.	3
2. Desarrollo.	5
2.1. Fenómeno túnel STM.	5
2.2. Cálculo de la matriz de transición.	7
2.3. Estudio de la intensidad túnel.	13
2.4. Funcionamiento del STM.	17
2.5. Predicciones para la estructura del carbono en la fase de grafito hexagonal.	21
2.6. Imágenes experimentales del STM.	25
3. Resumen y conclusiones.	35
4. Bibliografía.	36

1. Introducción y objetivos.

Debido a los avances en la teoría física para la descripción de la realidad que nos rodea, es posible el desarrollo de nuevas tecnologías para una comprensión más precisa y detallada de nuestro entorno. En el caso que acontece, estaremos interesados en la “microscopía de efecto túnel” (Scanning Tunneling Microscopy, STM), cuya raíz se encuentra en un fenómeno puramente cuántico. Este método fue ideado por G. Binnig y H. Rohrer, por lo que fueron galardonados en el año 1986 con el premio Nobel en física ^{[1][2]}.

Tal y como el nombre lo indica, el “efecto túnel” es el precursor de esta técnica. Primeramente, por lo tanto, es preciso entender la base de este efecto para poder comprender qué está teniendo lugar, y qué información puede sustraerse debido al mismo. En pocas palabras, podría decirse que el efecto túnel es una descripción de cómo partículas, con una energía dada, son capaces de atravesar regiones del espacio que, clásicamente, no podrían. Para comprender mejor lo recién dicho, veamos un caso simple.

Supongamos que una partícula de energía ϵ “impacta” contra una barrera de potencial $V > \epsilon$ tal y como se muestra en la figura siguiente (Figura 1):

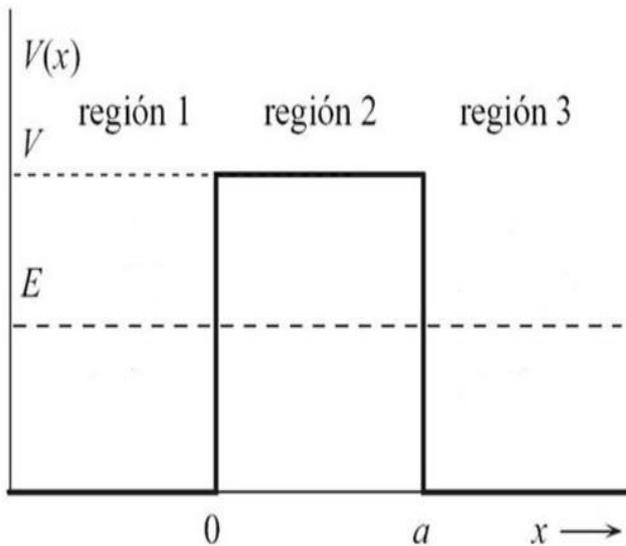


Figura 1. Representación gráfica de una barrera de potencial de altura V y anchura a .

Así pues, clásicamente, veríamos que, si la partícula se encontrara en la “región 1”, energéticamente, se vería impedida a alcanzar la “región 3” debido a la barrera de potencial en la “región 2”. Ahora bien, cuánticamente, decimos que la partícula está caracterizada por una cierta función de onda $\psi(x)$, de modo que la posibilidad de que la partícula pase de una región a otra vendría descrita por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ESIT):

$$H \psi(x) = \epsilon \psi(x) \tag{1.1}$$

De esta forma, imponiendo continuidad en la función de onda y en su derivada en el paso de una región a otra (en los puntos 0 y a), veríamos que hay una probabilidad no nula de encontrar a la partícula en la “región 3”, dada por ^[3]:

$$T = \left(1 + \frac{\text{senh}^2(\alpha a)}{4 \frac{\epsilon}{V} \left(1 + \frac{\epsilon}{V} \right)} \right)^{-1} : \alpha \equiv \sqrt{\frac{2m(V-\epsilon)}{\hbar^2}} \tag{1.2}$$

Con ello, podemos ver que si la barrera es lo suficientemente ancha ($\alpha a \gg 1$), sucederá que la probabilidad de transición decaerá exponencialmente:

$$T \propto e^{-2\alpha a}, \quad (1.3)$$

de manera que se puede concluir que, la probabilidad de que la partícula se transmita de una región a otra, es muy sensible a la anchura (y a la altura) de la barrera. En general, tendremos que la altura de la barrera será del orden de electronvoltios, así que la anchura a la que será perceptible la transición túnel será del orden de angstrom. De esta forma, debido al comportamiento exponencial de la probabilidad de transición, a partir de los 10\AA , el efecto será imperceptible. Por ejemplo, para una diferencia de energías (función trabajo del material) de $4\text{V} - 5\text{V}$, $\alpha = 1\text{\AA}^{-1}$, con lo que la probabilidad de transición decaerá en un orden por angstrom.

En el caso del STM, la analogía con este ejemplo es directa. Trataremos con una muestra ("región 1") descrita por una función de onda $\psi_S(\vec{r})$, y con una punta ("región 3") explicada por $\psi_T(\vec{r})$, siendo estas funciones de onda las que describen a los electrones en cada región. La separación entre la punta y la muestra a partir de la cual se produce este efecto, será del orden del angstrom, tal y como quedaba dicho anteriormente.

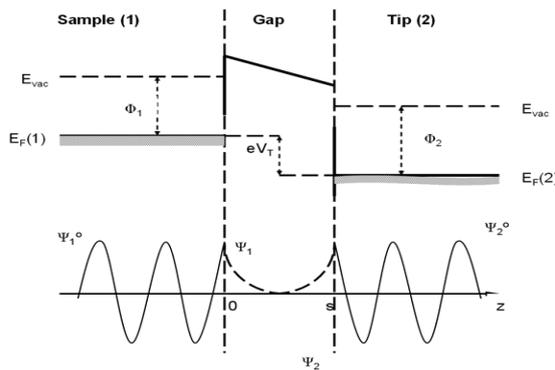


Figura 2. Representación esquemática del sistema muestra-punta, con la introducción de una diferencia de potencial, y las funciones de onda de los electrones.

Ahora bien, concretamente, estaremos interesados en la corriente que se genera entre estas dos regiones, lo que se traduce en el cálculo de la tasa de transición electrónica (probabilidad de que un electrón pase de una región a otra en unidad de tiempo). De esta forma, tendremos que la corriente neta que se vería, tendría que ser:

$$I = e[\Gamma(S \rightarrow T) - \Gamma(T \rightarrow S)], \quad (1.4)$$

siendo $\Gamma(S \rightarrow T)$ la tasa de transición de electrones que van de la muestra a la punta, $\Gamma(T \rightarrow S)$ la tasa de transición de electrones que van de la punta a la muestra, y e la carga del electrón.

2. Desarrollo.

2.1. Fenómeno túnel STM ^{[4][5]}.

En vista de que buscamos cuál debería ser la tasa de transición de los electrones de una región a otra, comenzamos planteando el hamiltoniano que describe la dinámica de los electrones en este sistema:

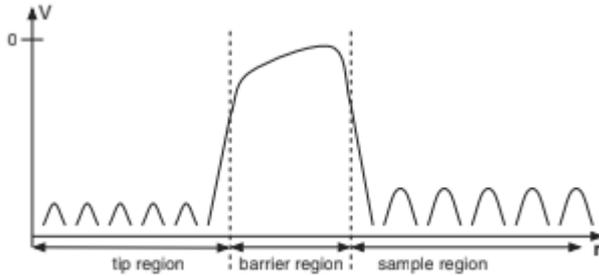


Figura 3. Representación gráfica del potencial del sistema muestra-punta.

$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_S + U_T, \quad (2.1)$$

donde el primer término está asociado a la energía cinética del electrón; el segundo, al potencial al que está sometido el electrón en la muestra; y el tercero, al potencial de la punta (considerados los tres de manera aislada). Entonces, si tenemos que $|\psi(t)\rangle$ denota el estado del electrón en un instante dado, sabemos que éste evolucionará según la expresión ^{[3] [4]}:

$$H|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle. \quad (2.2)$$

Si quisiéramos calcular la probabilidad en unidad de tiempo de que un electrón de la muestra acabe en la punta, tendríamos que imponer como condición inicial que:

$$|\psi(0)\rangle = |s_\mu\rangle, \quad (2.3)$$

donde $|s_\mu\rangle$ denota un autoestado del electrón en la muestra. Por consiguiente, verificará la ESIT:

$$H^S |s_\mu\rangle = \epsilon_\mu^S |s_\mu\rangle: \quad H^S \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_S. \quad (2.4)$$

Es obvio que, en general, no sucederá que:

$$[H, H^S] = 0, \quad (2.5)$$

por lo que tiene cabida que el estado del electrón evolucione en el tiempo.

Por otra parte, estamos interesados en que el estado final del electrón sea un estado propio de la punta. En consecuencia, en un instante t dado, se tendrá que cumplir:

$$|\psi(t)\rangle = |\tau_\nu\rangle, \quad (2.6)$$

siendo así que

$$H^T |\tau_\nu\rangle = \varepsilon_\nu^T |\tau_\nu\rangle: \quad H^T \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_T; \quad (2.7)$$

y, al igual que antes,

$$[H, H^T] \neq 0. \quad (2.8)$$

Con todo ello, podríamos plantear que el estado del sistema que describe los electrones que generan la corriente túnel, vendrá dado por:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_\mu a_\mu(t) e^{-i\omega_\mu^S t} |s_\mu\rangle + \sum_\nu c_\nu(t) e^{-i\omega_\nu^T t} |\tau_\nu\rangle /$$

$$\left. \begin{aligned} H^S |s_\mu\rangle &= \varepsilon_\mu^S |s_\mu\rangle \\ H^T |\tau_\nu\rangle &= \varepsilon_\nu^T |\tau_\nu\rangle \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \omega_\mu^S &\equiv \frac{\varepsilon_\mu^S}{\hbar} \\ \omega_\nu^T &\equiv \frac{\varepsilon_\nu^T}{\hbar} \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Nótese que, a priori, $\{|s_\mu\rangle\}$ ni $\{|\tau_\nu\rangle\}$ podrían formar una base completa independientemente. La razón de ello estriba en que, al tratar con materiales (asumiendo que son conductores), el modelo semi-clásico ^[5] para la descripción del sólido (que será el que emplearemos para la descripción del fenómeno) sólo permite la conducción a los electrones que se encuentran en una banda semillena. En otras palabras, aquellos electrones que pertenezcan a bandas llenas generadas por H^S y H^T , no contribuirán al efecto túnel.

En cualquier caso, vamos a tratar de calcular la probabilidad, en unidad de tiempo, de que el electrón transite de un autoestado concreto $|s_\mu\rangle$ de la muestra, a un autoestado cualquiera $|\tau_\nu\rangle$ de la punta. Por lo tanto, vamos a estudiar la evolución de $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = a_\mu(t)e^{-i\omega_\mu^S t}|s_\mu\rangle + \sum_\nu c_\nu(t)e^{-i\omega_\nu^T t}|\tau_\nu\rangle :$$

$$\left. \begin{aligned} a_\mu(0) &= 1 \\ c_\nu(0) &= 0, \forall \nu \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

Para calcular la tasa de transición de los electrones de la muestra a la punta, asumiremos que el electrón se halla inicialmente gobernado por el hamiltoniano H^S de la muestra; y que, repentinamente, es sometido a una perturbación dada por el potencial de la punta U_T :

$$U_T(t) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ U_T, & t \geq t_0 \end{cases} \quad (2.11)$$

A su vez, tendremos en cuenta, además, que el tiempo en el que se produce el efecto túnel es del orden de picosegundos; mientras, la punta está “perturbando” la muestra durante tiempos del orden del segundo. Así pues, bajo estas condiciones, podemos aplicar la “regla de oro de Fermi” [6][7] para concluir con que la tasa de transición de la muestra a la punta vendrá dada por la fórmula:

$$\Gamma(S \rightarrow T) = \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_\mu^S - \epsilon_\nu^T): \quad M_{\mu\nu} \equiv \langle s_\mu | U_T | \tau_\nu \rangle. \quad (2.12)$$

Realizando un argumento análogo, podremos ver que:

$$\Gamma(T \rightarrow S) = \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M'_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_\mu^S - \epsilon_\nu^T): \quad M'_{\mu\nu} \equiv \langle s_\mu | U_S | \tau_\nu \rangle. \quad (2.13)$$

En vista de esto, nos restaría hallar el factor de transición (o matriz de transferencia), asociado a la perturbación externa, que define el peso de cada transición entre estados (la contribución a la tasa de transición neta de cada transición particular).

2.2. Cálculo de la matriz de transición [8][9].

Tal y como habíamos visto, al encontrarnos en busca de la expresión para la intensidad túnel, habíamos dado con que:

$$\begin{aligned} I &= e[\Gamma(S \rightarrow T) - \Gamma(T \rightarrow S)] : \\ \left. \begin{aligned} \Gamma(S \rightarrow T) &= \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_\mu^S - \epsilon_\nu^T) \\ \Gamma(T \rightarrow S) &= \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M'_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_\mu^S - \epsilon_\nu^T) \end{aligned} \right\} \quad (2.14) \end{aligned}$$

por lo que restaba hallar la forma explícita de las matrices de transición $M_{\mu\nu}$ y $M'_{\mu\nu}$. Sin pérdida de generalidad, nos ceñiremos al cálculo de la matriz de transición $M_{\mu\nu}$; es decir, la situación en la que la punta resultaba ser la perturbación espontánea.

Por definición, teníamos que:

$$M_{\mu\nu} \equiv \langle s_\mu | U_T | \tau_\nu \rangle. \quad (2.15)$$

Primeramente, vamos a remitirnos a las siguientes aproximaciones (conocidas como “aproximaciones de Bardeen” ^[10]). Teníamos que el sistema podía separarse en tres regiones: la “región muestra”, la “región de vacío” y la “región punta” (Figura 3). Con ello, recordando cómo se definían los hamiltonianos aislados de la muestra y de la punta,

$$\left. \begin{aligned} H^S &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_S \\ H^T &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_T \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

respectivamente, las aproximaciones de Bardeen residen en el tratamiento individual de estos sistemas; es decir, se define el operador hamiltoniano por partes tal y como sigue:

$$H(z) = \begin{cases} H^T, & z \leq z_b \\ H^S, & z \geq z_a \end{cases} \quad (2.17)$$

donde se ha denotado por z_a al punto de separación entre las regiones muestra y vacío, y por z_b al punto de separación entre las regiones vacío y punta. En términos de la imagen anterior, la aproximación se explica por:

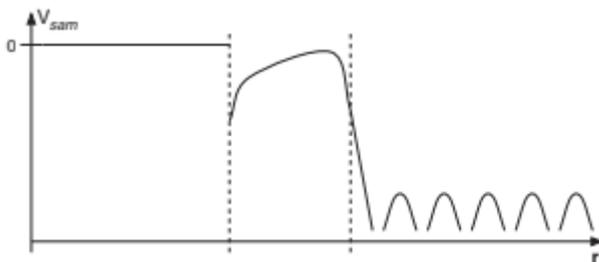


Figura 4a. Representación gráfica del potencial muestra.

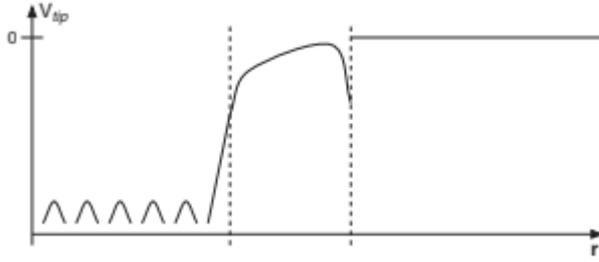


Figura 4b. Representación gráfica del potencial punta.

En verdad, resulta haber una ambigüedad en la región $z \in [z_a, z_b]$, la “región de vacío”, porque estamos diciendo que los potenciales deben ser iguales aquí. La razón de ello se encuentra en que los potenciales que definen tanto la “región muestra” como la “región punta”, no se encuentran bien explicitados en esta zona. Además, en este intervalo es donde deberá tener lugar el solapamiento entre las funciones de onda de los electrones de estas regiones para que se pueda dar la transición túnel. En base a esta indeterminación, trataremos de calcular la forma que deben tener las matrices de transición.

Para comenzar, resulta conveniente reescribir el operador que denota la “perturbación punta” como sigue:

$$M_{\mu\nu} = \langle s_\mu | U_T | \tau_\nu \rangle = \langle s_\mu | H - H^S | \tau_\nu \rangle. \quad (2.18)$$

De esta manera,

$$M_{\mu\nu} = \iiint \tau_\nu(\vec{r})^* [H - H^S] s_\mu(\vec{r}) dV. \quad (2.19)$$

Haciendo uso de las aproximaciones de Bardeen, podemos obtener las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu} &= \iint dS_{xy} \int_{-\infty}^{+\infty} \tau_\nu^*(\vec{r}) [H - H^S] s_\mu(\vec{r}) dz \\ &= \iint dS_{xy} \int_{-\infty}^{z_0} \tau_\nu^*(\vec{r}) [H - H^S] s_\mu(\vec{r}) dz, \quad z_0 \in [z_a, +\infty). \end{aligned} \quad (2.20a)$$

$$0 = \iint dS_{xy} \int_{z_0}^{+\infty} \tau_\nu(\vec{r}) [H - H^T] s_\mu^*(\vec{r}) dz, \quad z_0 \in (-\infty, z_b]. \quad (2.20b)$$

De esta forma, podemos reescribir la matriz de transición como:

$$M_{\mu\nu} = \iint dS_{xy} \int_{-\infty}^{z_0} \{ \tau_\nu^*(\vec{r}) [H - H^S] s_\mu(\vec{r}) - \tau_\nu(\vec{r}) [H - H^T] s_\mu^*(\vec{r}) \} dz, \quad z_0 \in [z_a, z_b], \quad (2.21)$$

siendo así que el segundo término del integrando no sería más que “sumar un cero”. Con ello, trataremos de desarrollar el integrando. Sin más que acudir a las ecuaciones de autovalores, asumir que los potenciales de la punta y de la muestra son locales, y que los autovalores de energía deben ser los mismos por encontrarse en equilibrio termodinámico, tendremos que la matriz de transición electrónica podrá expresarse como:

$$M_{\mu\nu} = \langle \tau_\nu | T | s_\mu \rangle - \langle s_\mu | T | \tau_\nu \rangle^*, \quad z \in (-\infty, z_b] : \quad T \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (2.22)$$

Nótese que el efecto túnel se debe a la no-hermiticidad del operador de energía cinética en esta región (a causa de que no se anulan los términos de frontera en la zona en z_b). De hecho, si se anulara, implicaría que tratamos con un estado ligado de cualquiera de los dos sistemas; y, en consecuencia, no podría darse el efecto túnel. Por otra parte, podemos ver que si hacemos $z_b \rightarrow \infty$, entonces, la matriz de transición también se anularía (lo que cabía esperar, pues si la punta y la muestra están separados a una distancia infinita, no tendrá lugar el fenómeno). En total,

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint dS_{xy} \int_{-\infty}^{z_0} \{ \tau_\nu^*(\vec{r}) \nabla^2 s_\mu(\vec{r}) - s_\mu(\vec{r}) \nabla^2 \tau_\nu^*(\vec{r}) \} dz, \quad z_0 \in [z_a, z_b]. \quad (2.23)$$

Podemos observar cómo, en el integrando, obtenemos una expresión semejante a la divergencia de una densidad de corriente de probabilidad. Para que resulte más esclarecedor, podemos acudir a la segunda fórmula integral de Green:

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \iiint_{\Omega_T} \{ \tau_\nu^*(\vec{r}) \nabla^2 s_\mu(\vec{r}) - s_\mu(\vec{r}) \nabla^2 \tau_\nu^*(\vec{r}) \} dV \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \oint_{\Sigma} \{ \tau_\nu^*(\vec{r}) \vec{\nabla} s_\mu(\vec{r}) - s_\mu(\vec{r}) \vec{\nabla} \tau_\nu^*(\vec{r}) \} dS, \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde Ω_T es la región que contiene la punta, complementaria a la región muestra, y Σ es una superficie cualquiera en la “región vacío” que envuelve Ω_T .

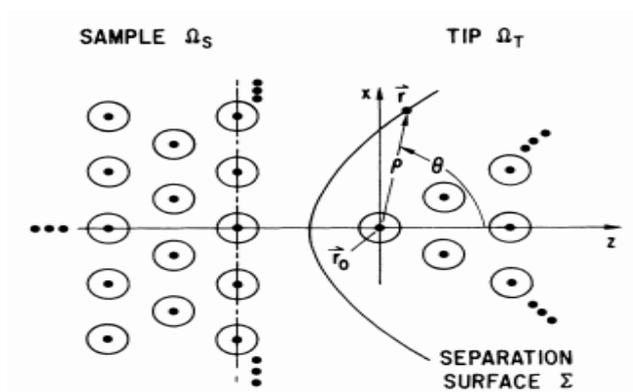


Figura 5. Representación esquemática del sistema STM con las regiones punta y muestra separadas por la superficie de separación.

Puede verse, de la fórmula obtenida, una densidad de corriente de probabilidad asociada al solapamiento de las funciones de onda, de la forma:

$$\vec{J}_{túnel} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} [\tau_v^*(\vec{r})\vec{\nabla}s_\mu(\vec{r}) - s_\mu(\vec{r})\vec{\nabla}\tau_v^*(\vec{r})]. \quad (2.25)$$

Este último resultado, nos dice que la corriente túnel es independiente de la forma que tiene la barrera; y, no sólo eso, sino que también nos indica que la ambigüedad en la fórmula (2.17) para la región de vacío, no era más que el resultado de una consideración inadecuada. En otras palabras, al aplicar la fórmula de Green, lo que hemos hecho ha sido definir el sistema como sigue:

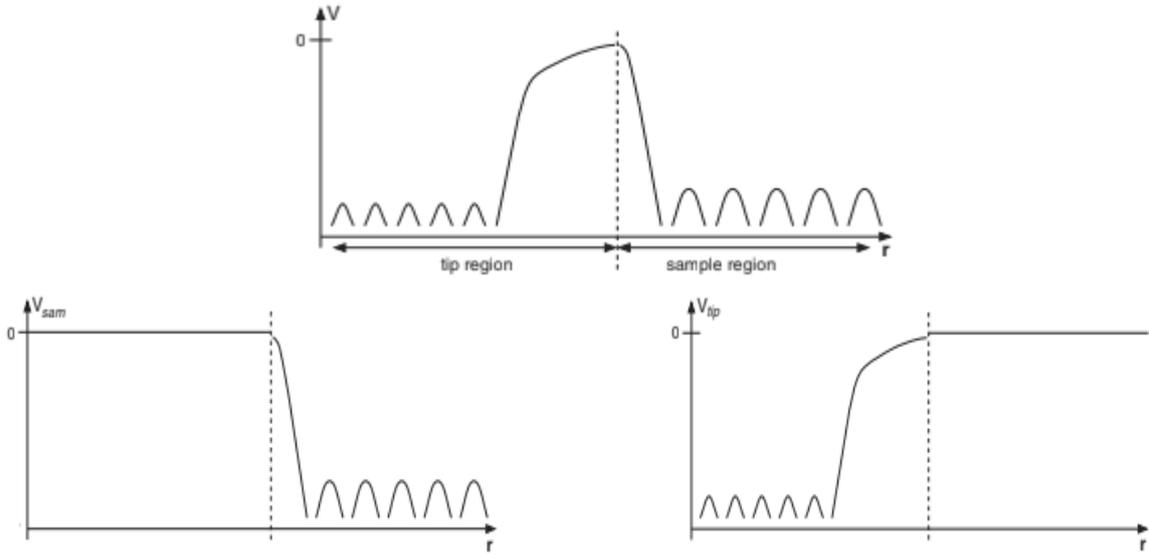


Figura 6. Representación esquemática de la definición de los potenciales en dos regiones por medio de la superficie de separación.

En base a este resultado, recuperemos la expresión que teníamos para la integral en el volumen Ω_T . Para obtener las funciones que habrían de describir el comportamiento electrónico de cada región, tendremos que resolver la ecuación de Helmholtz modificada para cada caso:

$$[\nabla^2 - \kappa_T^2]\tau_v(\vec{r}) = 0 \quad (2.26a)$$

$$[\nabla^2 - \kappa_S^2]s_\mu(\vec{r}) = 0 \quad (2.26b)$$

$$\kappa_T = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_V^T}{\hbar^2}}$$

$$\kappa_S = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_\mu^S}{\hbar^2}}$$

Remitiéndonos, como punto de partida, a la ecuación para la función de onda de la punta, aplicamos el método de separación de variables para darnos cuenta de que la parte radial se describe por las funciones de Bessel esféricas; y, mientras, la parte angular viene dada por los armónicos esféricos. En total, los autoestados de la punta, en esta región, se denotarán por:

$$\tau_v^{lm}(\vec{r}) = C_{lm} k_l(\kappa_T \rho) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.27)$$

siendo ρ la distancia que hay entre el centro del átomo más próximo de la punta a la muestra y un punto cualquiera de la superficie Σ que envuelve la punta (ver Figura 5). De esta manera, sin más que acudir a las tablas, tendríamos las funciones de onda de la punta para cada caso:

State	Wave function
s	$C(\kappa\rho)^{-1}\exp(-\kappa\rho)$
p_z	$C[(\kappa\rho)^{-1}+(\kappa\rho)^{-2}]\exp(-\kappa\rho)\cos\theta$
p_x	$C[(\kappa\rho)^{-1}+(\kappa\rho)^{-2}]\exp(-\kappa\rho)\sin\theta\cos\phi$
p_y	$C[(\kappa\rho)^{-1}+(\kappa\rho)^{-2}]\exp(-\kappa\rho)\sin\theta\sin\phi$
d_{z^2}	$C[(\kappa\rho)^{-1}+3(\kappa\rho)^{-2}+3(\kappa\rho)^{-3}]\exp(-\kappa\rho)(\cos^2\theta-\frac{1}{3})$
d_{xz}	$C[(\kappa\rho)^{-1}+3(\kappa\rho)^{-2}+3(\kappa\rho)^{-3}]\exp(-\kappa\rho)\sin(2\theta)\cos\phi$
d_{yz}	$C[(\kappa\rho)^{-1}+3(\kappa\rho)^{-2}+3(\kappa\rho)^{-3}]\exp(-\kappa\rho)\sin(2\theta)\sin\phi$
d_{xy}	$C[(\kappa\rho)^{-1}+3(\kappa\rho)^{-2}+3(\kappa\rho)^{-3}]\exp(-\kappa\rho)\sin^2\theta\sin(2\phi)$
$d_{x^2-y^2}$	$C[(\kappa\rho)^{-1}+3(\kappa\rho)^{-2}+3(\kappa\rho)^{-3}]\exp(-\kappa\rho)\sin^2\theta\cos(2\phi)$

Tabla 1. Funciones de onda de la punta para los distintos estados.

Ahondando en la naturaleza de la ecuación diferencial, podemos encontrar que el núcleo del operador, regido por la función de Green, vendrá a ser:

$$G(\vec{r} - \vec{r}_0) = -\frac{e^{-\kappa_T(|\vec{r}-\vec{r}_0|)}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}_0|} = \frac{\kappa_T}{4\pi} k_0(\kappa_T \rho). \quad (2.28)$$

Por lo tanto, podemos observar que si la función de onda de la punta se halla en onda- s , tendrá que ser proporcional a la función de Green del operador diferencial que rige la ecuación en la región de vacío. Del mismo modo, si se encontrara en otro tipo de onda, podríamos encontrar cómo se relacionaría con la función de Green:

State	$M \propto$ value at \mathbf{r}_0
s	ψ
$p [z]$	$\frac{\partial\psi}{\partial z}$
$p [x]$	$\frac{\partial\psi}{\partial x}$
$p [y]$	$\frac{\partial\psi}{\partial y}$
$d [zx]$	$\frac{\partial^2\psi}{\partial z \partial x}$
$d [zy]$	$\frac{\partial^2\psi}{\partial z \partial y}$
$d [xy]$	$\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial y}$
$d [z^2 - \frac{1}{3}r^2]$	$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} - \frac{1}{3}\kappa^2\psi$
$d [x^2 - y^2]$	$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}$

Tabla 2. Dependencia de la matriz de transición electrónica con la función de onda para cada estado.

Siguiendo este argumento, asumamos que la función de onda de la punta está en onda-s (por simplicidad). Así pues, introduciendo ello en la integral de volumen, tendremos que:

$$M_{\mu\nu} = A \frac{2\pi \hbar^2}{\kappa_T m} \iiint_{\Omega} \{G(\vec{r} - \vec{r}_0) \nabla^2 s_{\mu}(\vec{r}) - s_{\mu}(\vec{r}) \nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}_0)\} dV, \quad (2.29)$$

siendo A la constante de normalización.

Recordando que

$$\left. \begin{aligned} [\nabla^2 - \kappa_S^2] s_{\mu}(\vec{r}) &= 0 & (2.30a) \\ [\nabla^2 - \kappa_T^2] G(\vec{r} - \vec{r}_0) &= \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) & (2.30b) \end{aligned} \right\}$$

y reconsiderando la condición de equilibrio termodinámico (que implicará que $\kappa_S = \kappa_T$), tendremos finalmente que:

$$M_{\mu\nu} = A \frac{2\pi \hbar^2}{\kappa_T m} s_{\mu}(\vec{r}_0). \quad (2.31)$$

Finalmente, bastaría saber cuál es el valor de la función de onda de la muestra en la punta para tener el factor de transición (suponiendo que la función de onda de la punta está en onda-s, y que la contribución de los demás modos es suficientemente pequeña). Para los distintos casos, también se puede obtener cuál debería ser el factor de proporcionalidad.

En resumidas cuentas, habríamos hallado la matriz de transición electrónica viendo cómo se solapan, debido a la “perturbación punta”, cada autoestado de la muestra con cada autoestado de la punta.

2.3. Estudio de la intensidad túnel ^[11].

Recopilando los resultados anteriores, teníamos que la intensidad túnel debía describirse como:

$$I = e[\Gamma(S \rightarrow T) - \Gamma(T \rightarrow S)] :$$

$$\Gamma(S \rightarrow T) = \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_{\mu}^S - \epsilon_{\nu}^T) \quad (2.32a)$$

$$\Gamma(T \rightarrow S) = \sum_{\mu\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |M'_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_{\mu}^S - \epsilon_{\nu}^T) \quad (2.32b)$$

siendo μ y ν los índices que denotan los estados electrónicos que contribuyen a la conducción; y $M_{\mu\nu}$ y $M'_{\mu\nu}$, las matrices de transición electrónica asociadas a la “perturbación punta” y a la

“perturbación muestra”. Ahora bien, al tratarse de electrones, fermiones, sabemos que deberán seguir una distribución de Fermi-Dirac en sus respectivos materiales:

$$f_{F-D} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (2.33)$$

donde ε denota la energía del material, y μ su potencial químico. De esta manera, tendremos que la función de ocupación electrónica deberá afectar a las tasas como sigue:

$$\Gamma(S \rightarrow T) = \sum_{\mu\nu} [f_{F-D}^S(\varepsilon_\mu^S)] [1 - f_{F-D}^T(\varepsilon_\nu^T)] \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\varepsilon_\mu^S - \varepsilon_\nu^T) \quad (2.34a)$$

$$\Gamma(T \rightarrow S) = \sum_{\mu\nu} [1 - f_{F-D}^S(\varepsilon_\mu^S)] [f_{F-D}^T(\varepsilon_\nu^T)] \frac{2\pi}{\hbar} |M'_{\mu\nu}|^2 \delta(\varepsilon_\mu^S - \varepsilon_\nu^T) \quad (2.34b)$$

Considerando que, a priori, las matrices de transición son iguales (puesto que las distribuciones electrónicas serán las grandes causantes de la producción de una intensidad neta, tal y como se verá más adelante),

$$|M_{\mu\nu}|^2 \approx |M'_{\mu\nu}|^2 M_{\mu\nu} = -M'_{\nu\mu} \quad (2.35)$$

y la intensidad túnel vendrá a ser:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \{ [f_{F-D}^S(\varepsilon_\mu^S)] [1 - f_{F-D}^T(\varepsilon_\nu^T)] - [1 - f_{F-D}^S(\varepsilon_\mu^S)] [f_{F-D}^T(\varepsilon_\nu^T)] \} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\varepsilon_\mu^S - \varepsilon_\nu^T). \quad (2.36)$$

Realizando el paso al límite,

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\mu+1}^S - \varepsilon_\mu^S &= \rho^S(\varepsilon) d\varepsilon \\ \varepsilon_{\nu+1}^T - \varepsilon_\nu^T &= \rho^T(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \right\}$$

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{\varepsilon} \int_{\varepsilon'} [f_{F-D}^S(\varepsilon)] [1 - f_{F-D}^T(\varepsilon')] - [1 - f_{F-D}^S(\varepsilon)] [f_{F-D}^T(\varepsilon')] \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\varepsilon_\mu^S - \varepsilon_\nu^T) \rho^S(\varepsilon) \rho^T(\varepsilon') d\varepsilon d\varepsilon' \quad (2.37)$$

donde ε y ε' denotan los intervalos de energía asociados a la conducción eléctrica de cada material; y $\rho^S(\varepsilon)$ y $\rho^T(\varepsilon')$, son las densidades de estado de la muestra y de la punta respectivamente. De esta manera, desarrollando la integral,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{\varepsilon} [f_{F-D}^S(\varepsilon) - f_{F-D}^T(\varepsilon)] |M(\varepsilon)|^2 \rho^S(\varepsilon) \rho^T(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.38)$$

De aquí, podemos observar que, si la energía es la misma, la intensidad será nula (como cabría esperar por encontrarnos en equilibrio termodinámico). De esta manera, introduciendo una diferencia de potencial entre la muestra y la punta (que no se traduce a más que a una traslación del argumento de las distribuciones); y, a su vez, asumiendo un régimen de bajas temperaturas (convirtiendo las funciones de Fermi-Dirac en funciones escalón de Heaviside),

$$\left. \begin{array}{l} f_{F-D}^S(\varepsilon) \approx 1 \\ f_{F-D}^T(\varepsilon) \approx 0 \end{array} \right\} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{\varepsilon} |M(\varepsilon)|^2 \rho^S(\varepsilon) \rho^T(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.39)$$

Como sólo contribuirá la región de energías de conducción contenidas en el intervalo ofrecido entre la energía de Fermi de la muestra y la energía de Fermi de la punta más la diferencia de potencial introducida,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} |M(\varepsilon)|^2 \rho^S(\varepsilon) \rho^T(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.40)$$

Así pues, definiendo como μ al promedio de las energías y como $T(\mu)$ a la media de la matriz de transición en dicho intervalo, aplicando el teorema del valor medio,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \rho^S(\mu) \rho^T(\mu) T(\mu) \Delta\varepsilon. \quad (2.41)$$

De esta manera, sustituyendo la definición de $T(\mu)$,

$$T(\mu) = \frac{1}{\rho^S(\mu) \Delta\varepsilon} \sum_{\varepsilon_C} |M(\varepsilon)|^2, \quad (2.42)$$

se tiene que:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \rho^T(\mu) \sum_{\varepsilon_C} |M(\varepsilon)|^2. \quad (2.43)$$

Tal y como habíamos visto, en general, podíamos expresar la matriz de transición como:

$$M_{\mu\nu} \equiv a_\nu D_\nu s_\mu(\vec{r}_0), \quad (2.44)$$

donde a_ν se puede entender como una “función peso” asociada a la contribución túnel del estado $|\tau_\nu\rangle$, y D_ν el operador diferencial asociado al orbital de la punta, que se puede deducir sin más que mirar a la Tabla 2. Entonces, el factor de transición podría explicarse como la suma de todos los estados de la punta y todos los estados de la muestra. De este modo, asumiendo que la contribución más notoria será la contribución en onda-s de la punta, del desarrollo anterior, se puede deducir que:

$$\sum_{\varepsilon_C} |M(\varepsilon)|^2 = |A|^2 \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^2 \sum_{n,\vec{k}} |s_{n,\vec{k}}(\vec{r}_0)|^2; \quad (2.45)$$

y, definiendo la “densidad local de estados” como:

$$\rho_{STM}(\vec{r}, V) \equiv \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \rho(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon : \quad \rho(\vec{r}, \varepsilon) = \frac{1}{eV} \sum_{n,\vec{k}} |s_{n,\vec{k}}(\vec{r}_0)|^2 \delta(\varepsilon_{n,\vec{k}} - \varepsilon), \quad (2.46)$$

tendremos que:

$$I = \left\{ |A|^2 \frac{e^2 \hbar^3}{m^2} \rho^T \left(\frac{eV}{2} \right) \rho_{STM}(\vec{r}, V) \right\} V, \quad (2.47)$$

siendo el factor entre corchetes la conocida como “conductancia túnel” (el inverso de la “resistencia túnel”). Podemos ver que la conductancia túnel, que denotaremos por $R^{-1}(z, V)$, dependerá de la distancia que hay entre la punta y la muestra y el voltaje introducido. A su vez, podemos ver que tendrá que ser proporcional a la densidad de estados electrónicos del material (por la mera naturaleza de su definición). Ello, teniendo un valor fijo para el potencial sometido, induce a pensar en dos formas de medida: la medida a distancia constante (la distancia que hay entre la punta y la muestra se mantiene constante y varía la intensidad) y la medida a corriente constante (la corriente túnel generada entre la punta y la muestra se mantiene constante y varía la distancia). Obviamente, podría realizarse una mezcla de estas dos medidas, pero no nos llevaría a parte alguna (a priori). La razón de plantear estas dos formas de medida es bastante sencilla. Simplemente, tenemos que notar que las imágenes dependerán de tan sólo 3 parámetros (el voltaje introducido, la distancia de separación y la corriente túnel). Por lo tanto, si F es la función que denota la geometría superficial de la muestra (asumiendo que cumple todas la características impuestas anteriormente), tendremos que:

$$F = F(z, V, I(z, V); \vec{r}_{XY}), \quad (2.48)$$

siendo \vec{r}_{XY} la posición en el plano de la muestra.

Para poder predecir la forma de la intensidad para una separación y un voltaje dados, precisamos de la forma que debe tener la resistencia (o la conductancia) túnel. A priori, empíricamente, la densidad de estados de la punta puede considerarse, aproximadamente, constante, por lo que la mayor labor está con la $\rho_{STM}(\vec{r}, V)$ de la muestra. Atendiendo a la expresión de ésta,

$$\rho_{STM}(\vec{r}, V) = \frac{1}{eV} \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \sum_{n, \vec{k}} |s_{n, \vec{k}}(\vec{r}_0)|^2 \delta(\varepsilon_{n, \vec{k}} - \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.49)$$

podemos ver que el problema se divide en dos partes: el conocimiento de la forma de las funciones de onda de los electrones de la muestra; y, las energías de los electrones que contribuyen al efecto túnel.

Para la primera empresa, podríase acudir al “método DFT”^[12] (density functional theory), un método iterativo mediante el cual es posible hallar la función de onda asociada a cada par (n, \vec{k}) .

El hallazgo de las energías de los electrones que contribuyen al efecto, puede realizarse mediante la “aproximación TB”^[6] (Tight Binding Aproximation). Por consiguiente, sería preciso el conocimiento de su estructura y de su superficie de Fermi. La primera, puede conseguirse por “difracción de rayos-X”^[6]; la segunda, acudiendo al “efecto de Haas- van Alphen”^[13]. La razón de ello, como ya quedaba dicho más arriba, es que sólo los estados cercanos a la superficie de Fermi pueden contribuir a la corriente (según el modelo semi-clásico del sólido). Así pues, encontrando la intersección entre la red recíproca y la superficie de Fermi, daríamos con la región sobre la cual habrían de realizarse las correcciones TB.

2.4. Funcionamiento del STM^[14].

Una vez abarcado el fenómeno, desde el punto de vista teórico, dando a entender cómo se resolvería el problema del estudio de la muestra, resulta conveniente saber cuál sería la esencia del funcionamiento del aparato que nos ofrecerá las imágenes. En otras palabras, cómo deberíamos contralar la punta y extraer la información pertinente.

Para disponer del control de la punta, hacemos uso de un material piezoeléctrico (aquel material que varía su métrica bajo la aplicación de un campo eléctrico); por ejemplo, el cuarzo. Consecuentemente, dispondremos la punta con el piezoeléctrico como se ilustra en la Figura 7:

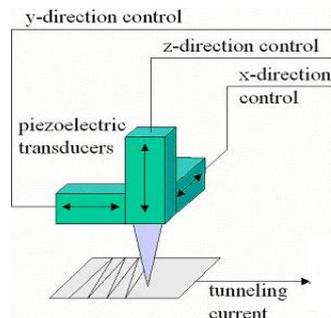


Figura 7. Representación esquemática de la unión de la punta con el piezoeléctrico.

De esta manera, el piezoeléctrico tendría el control de la disposición de la punta. Por consiguiente, veamos cómo habríamos de manipular el piezoeléctrico.

Una forma de hacerlo, sería plantear la disposición que se observa en la Figura 8:

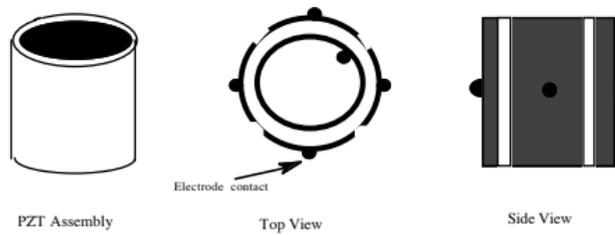


Figura 8. Representación esquemática de los electrodos conectados con el piezoeléctrico.

siendo las paredes sombreadas electrodos, mediante los cuales aplicaríamos tensiones para controlar la deformación del material al que está unido la punta. Este sistema, nos permitirá dar cuenta de los movimientos en el eje OZ y en el plano OXY haciendo uso de los siguientes circuitos (Figura 9):

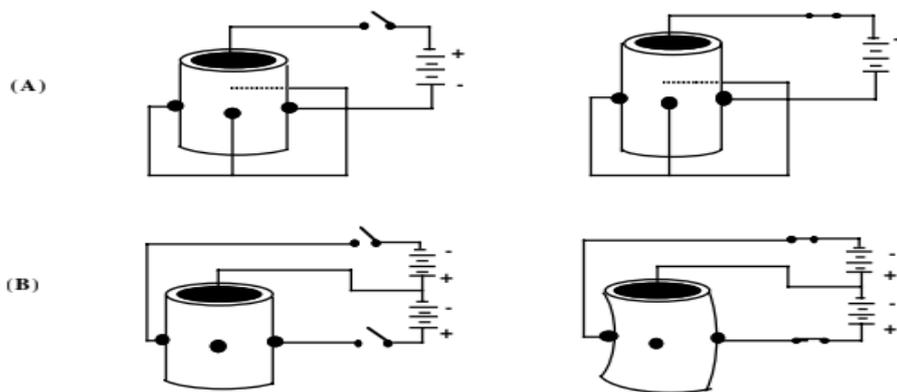


Figura 9. Representación esquemática de los circuitos controladores del dieléctrico.

siendo (A) el circuito asociado para la dilatación en el eje OZ, y (B) el que manipula el movimiento de la punta en el plano OXY. En total, tendríamos que la punta realizaría un muestreo sobre la superficie como se sigue (Figura 10):

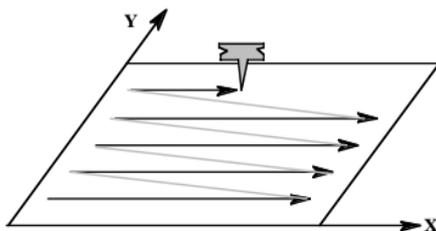


Figura 10. Representación esquemática del barrido de la punta a lo largo de la muestra.

Ahora bien, tal y como argüimos, teníamos dos modos simples de medida: la medida a altura constante y la medida a intensidad constante:

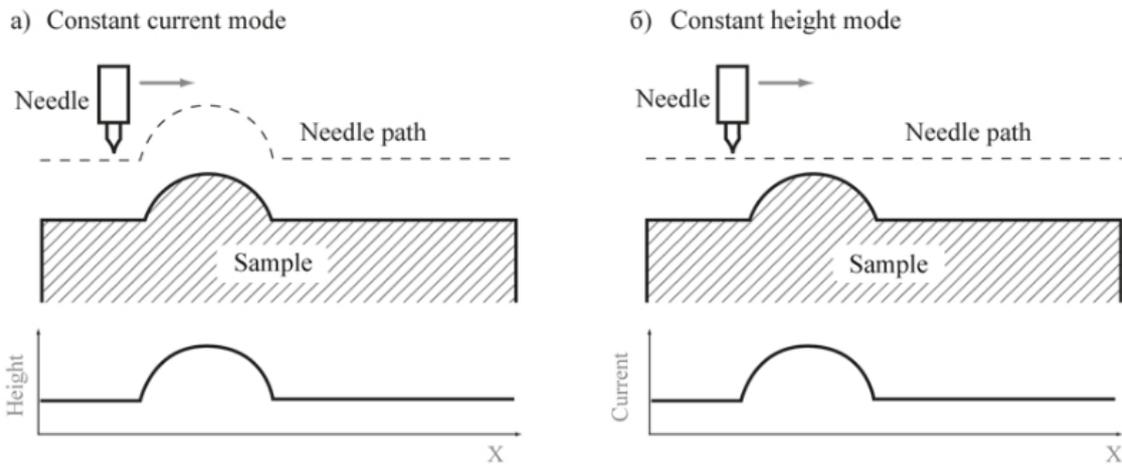


Figura 11. Representación esquemática de los modos de medida del STM.

A priori, podemos ver que, en el caso de emplear el modo de altura constante, podríamos prescindir del circuito asociado a la contracción-dilatación del material a lo largo del eje OZ. Por otra parte, si nos encontramos midiendo en el modo de corriente constante, tendríamos que introducir un circuito que rigiera la métrica a lo largo de OZ en función de la intensidad introducida, mediante el siguiente algoritmo:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta I > 0 \rightarrow \Delta z < 0 \\ \Delta I < 0 \rightarrow \Delta z > 0 \end{array} \right\} \quad (2.50a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta I > 0 \rightarrow \Delta z < 0 \\ \Delta I < 0 \rightarrow \Delta z > 0 \end{array} \right\} \quad (2.50b)$$

Ahora bien, cabe mencionar que la distancia a la que se produce el efecto túnel, tal y como habíamos visto, es del orden de angstroms. Por esta razón, el aparato es ultrasensible al ruido externo (las perturbaciones), con lo que deberíamos amortiguar este mismo para realizar las mediciones de una forma óptima. En general, se emplean tres métodos para aislarlo:

(1) La levitación por superconducción:

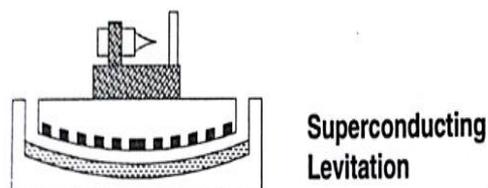


Figura 12a. Representación esquemática de la amortiguación por levitación mediante superconducción.

El sistema se coloca sobre un imán; y, el imán, a su vez, se coloca sobre un superconductor (que lo repelerá). De esta forma, tendremos el sistema levitando.

(2) La amortiguación por muelles:

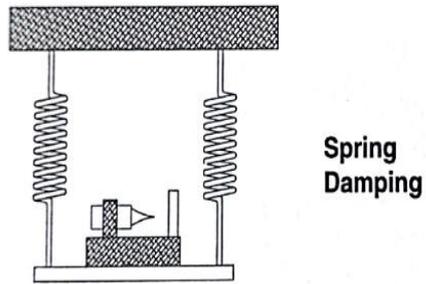


Figura 12b. Representación esquemática de la amortiguación por muelles.

El sistema se coloca sobre una base suspendida por unos muelles. De esta manera, los muelles amortiguarían el ruido.

(3) La amortiguación por placas compactas usando elastómeros como separadores:

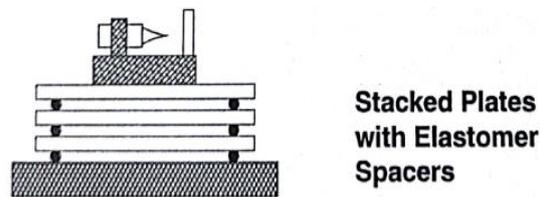


Figura 12c. Representación esquemática de la amortiguación por placas compactas usando elastómeros como separadores.

El sistema se coloca sobre un conjunto de placas compactas que se encuentran separadas por elastómeros en forma de anillo. Así, si f es el factor de amortiguación de cada sistema elastómeros-placa, la amortiguación neta será f^n (donde n es el número de sistemas).

En total, el esquema del aparato se traduce a lo siguiente (Figura 13):

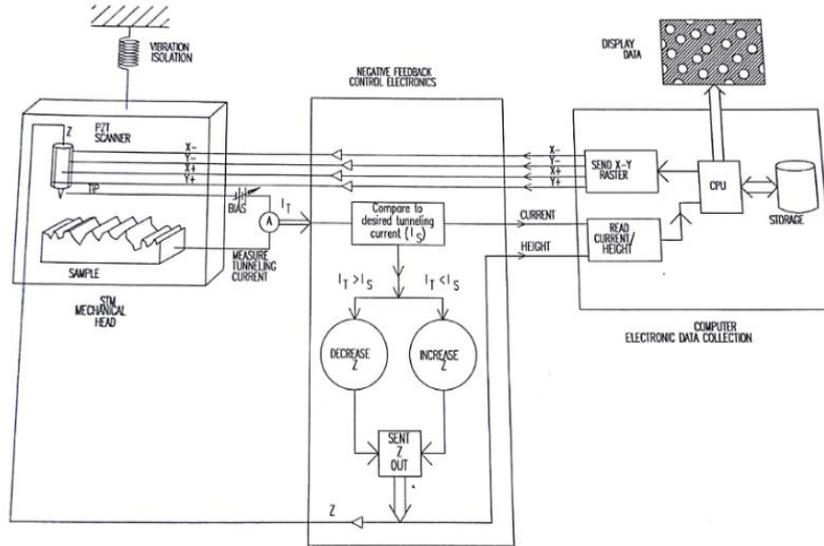


Figura 13. Representación esquemática del microscopio de efecto túnel.

La primera parte, se resume en la punta, la muestra y el sistema de aislamiento. En la segunda parte, se halla el circuito regulador de la distancia punta-muestra (en el caso de tratarse del modo de altura constante, podría prescindirse de esta parte) y de la posición de la punta en el plano OXY de la muestra. La tercera, se trata de la lectura de la posición en el plano junto a la lectura de la altura (o la intensidad); es decir, la generación de la imagen.

2.5. Predicciones para la estructura del carbono en la fase de grafito hexagonal [16].

Tal y como habíamos visto, para una diferencia de potencial introducida entre la muestra y la punta, V_0 , la intensidad túnel se regirá por la fórmula:

$$I(V_0) = K(V_0)\rho_{STM}(z, V_0) : \quad K(V_0) \equiv |A|^2 \frac{e^2 h^3}{m^2} \rho^T \left(\frac{eV_0}{2} \right) V_0 . \quad (2.51)$$

Así pues, al tratar de explicar la superficie de una muestra, buscaremos la representación:

$$I(\vec{r}_{XY}, V_0) = K(V_0)\rho_{STM}(z, V_0, \vec{r}_{XY}), \quad \forall \vec{r}_{XY} \in OXY, \quad (2.52)$$

siendo OXY el plano que contiene la muestra. De aquí, es fácil deducir que la estructura de la muestra, nos debe ofrecer la densidad local de estados $\rho_{STM}(z, V_0, \vec{r}_{XY})$ para una diferencia de potencial dada V_0 . Más adelante, veremos cómo influye el voltaje introducido en dicha función.

Para obtener resultados palpables experimentalmente, vamos a focalizar nuestra atención en una muestra de carbono cristalizado en la fase de grafito hexagonal. Recordemos que, de la forma explícita de la densidad local de estados en cada punto de la muestra, conseguiremos la intensidad:

$$\rho_{STM}(z, V) = \frac{1}{eV} \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \sum_{n, \vec{k}} |s_{n, \vec{k}}(z)|^2 \delta(\varepsilon_{n, \vec{k}} - \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.53)$$

siendo la delta de Dirac la que rija qué estados electrónicos podrán contribuir a la intensidad túnel. Entonces, tal y como decíamos antes, las funciones de onda de los electrones $s_{n, \vec{k}}(z)$ las podremos calcular por el método DFT; y, para averiguar qué estados electrónicos ofrece la muestra, emplearemos la aproximación TB.

En base a este último requerimiento, comencemos observando la estructura de la muestra (Figura 14):

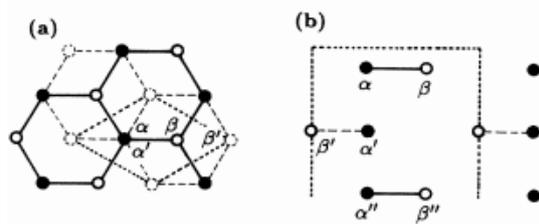


Figura 14. Representación esquemática del grafito hexagonal (a) visto desde arriba y (b) visto lateralmente.

Como resultado, podemos ver que habrá cuatro átomos en cada celda unidad (celda de Wigner-Seitz). Asumiendo que, principalmente, la conducción será debida a los orbitales p_z de los átomos de carbono, tendremos cuatro orbitales en cada celda (lo que se traducirá en la obtención de cuatro bandas en la aproximación de primeros vecinos). Por otra parte, se puede demostrar que la región de la primera zona de Brillouin que explicará la conducción,

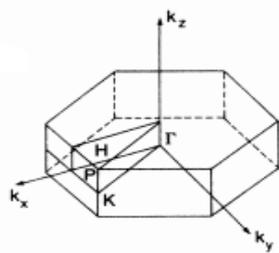


Figura 15. Representación esquemática de la primera zona de Brillouin del grafito hexagonal.

será la línea \overline{HK} (por su gran proximidad a la superficie de Fermi del cristal), siendo así que el punto **K** estará contenido en dicha superficie.

Con todo ello, considerando la interacción, meramente, a primeros vecinos entre los átomos de carbono, la matriz hamiltoniana reducida será de la forma:

$$H_{red} \doteq \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\alpha'} & H_{\alpha\beta} & H_{\alpha\beta'} \\ H_{\alpha\alpha'} & H_{\alpha'\alpha'} & H_{\alpha'\beta} & H_{\alpha'\beta'} \\ H_{\alpha\beta} & H_{\alpha'\beta} & H_{\beta\beta} & H_{\beta\beta'} \\ H_{\alpha\beta'} & H_{\alpha'\beta'} & H_{\beta\beta'} & H_{\beta'\beta'} \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

donde cada elemento viene dado por:

$$H_{ij} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \langle i, \vec{R} | H_{red} | j, \vec{R}' \rangle \exp(i\vec{k} \cdot [(\vec{R}' - \vec{R}) - (\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i)]). \quad (2.55)$$

De aquí, definiendo las integrales “on-site” y “hopping” como:

$$\langle \alpha, \vec{R} | H_{red} | \alpha, \vec{R} \rangle \equiv \varepsilon_{\alpha\alpha} \quad (2.56a)$$

$$\langle \alpha', \vec{R} | H_{red} | \alpha', \vec{R} \rangle \equiv \varepsilon_{\alpha'\alpha'} \quad (2.56b)$$

$$\langle \beta, \vec{R} | H_{red} | \beta, \vec{R} \rangle \equiv \varepsilon_{\beta\beta} \quad (2.56c)$$

$$\langle \beta', \vec{R} | H_{red} | \beta', \vec{R} \rangle \equiv \varepsilon_{\beta'\beta'} \quad (2.56d)$$

$$\langle i, \vec{R} | H_{red} | j, \vec{R}' \rangle \equiv \varepsilon_{ij}, \quad \vec{R} - \vec{R}' \equiv \text{primer vecino } \{i, j\} \quad (2.56e)$$

podremos observar de la Figura 16,

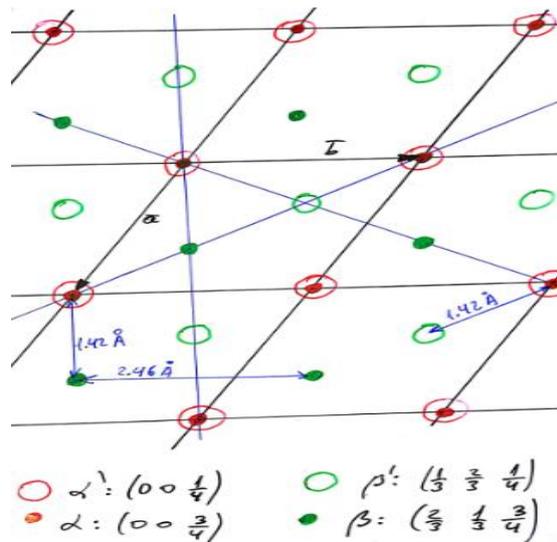


Figura 16. Representación esquemática del campo vectorial que describe la red cristalina del grafito hexagonal.

que los desfases geométricos serán:

$$(\alpha, \beta) \rightarrow \left\{ \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/3 \\ -2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.57a)$$

$$(\alpha, \beta') \rightarrow \left\{ \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2/3 \\ -1/3 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ -1/3 \\ -1/2 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.57b)$$

$$(\alpha', \beta') \rightarrow \left\{ \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2/3 \\ -1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ -1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.57c)$$

$$(\alpha, \alpha') \rightarrow \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.57d)$$

en unidades reducidas. Recordando que buscamos las correcciones en la línea \overline{HK} , tendremos que el vector de onda estará regido por el parámetro ξ de la forma:

$$\vec{k} \equiv \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ \xi \end{pmatrix} : \xi \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]; \quad (2.58)$$

y, por consiguiente, la matriz será:

$$H_{red} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \xi \right) \doteq \begin{pmatrix} \varepsilon_{\alpha\alpha} & t_{\alpha}(\xi) & 0 & 0 \\ t_{\alpha}(\xi) & \varepsilon_{\alpha'\alpha'} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\beta\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{\beta'\beta'} \end{pmatrix} : t(\xi) \equiv 2\varepsilon_{\alpha\alpha'} \cos(\pi\xi). \quad (2.59)$$

Como tratamos con átomos iguales, tendremos una banda doblemente degenerada, y dos bandas simétricamente dispuestas respecto de la anterior:

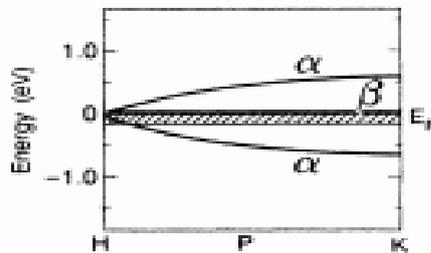


Figura 17. Representación gráfica de las bandas del grafito hexagonal en la línea HK con la diferencia de potencial.

donde se ha esquematizado la diferencia de potencial que se introduce.

Ahora bien, recuérdese que tratamos con una superficie, y no con el interior de un sólido. Por lo tanto, tendríamos que suponer que nuestra muestra es teóricamente infinita a lo largo del eje OZ para lidiar con las condiciones de Born-von Karmann de las que estamos haciendo uso implícito en la aproximación TB (que no debería tener efecto alguno en los cálculos previos debido a la aproximación realizada a primeros vecinos). Ello, se traducirá en que la línea \overline{HK} se colapsa en un punto, quedando como sigue:

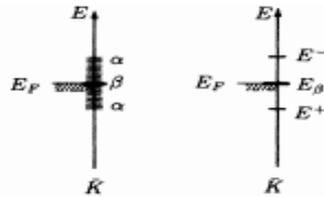


Figura 18. Representación gráfica del colapso de las bandas de la línea HK junto a la diferencia de potencial.

Podemos observar que los átomos β tendrán que tener una mayor contribución túnel que los átomos α (cosa que queda explicada en la delta de Dirac, antes resaltada). Vemos que la delta permite que todos los estados electrónicos pueden transitar para la banda β ; mientras que, para la banda α , la cantidad de electrones contribuidores está acotada por $\varepsilon_F - eV$. Ello, implicará que la imagen túnel (para cualquiera de las formas de medida planteadas) debería presentar máximos globales en los átomos β , y máximos locales en los átomos α ; y, a medida que aumentemos la tensión (dejando pasar más electrones de los átomos α), los máximos de los átomos α tenderán a los máximos de los átomos β (en altura). En total, tendríamos que obtener una imagen con simetría hexagonal; y, sin embargo, ésta no tendrá el mismo parámetro de red que el del cristal (la distancia será igual a la que hay entre dos átomos β).

2.6. Imágenes experimentales del STM ^[17].

En lo que acontece, con lo dispuesto anteriormente, vamos a contrastar las imágenes simuladas con las ofrecidas por una medida real. Así pues, realizaremos las medidas a intensidad constante (que es la forma de medir del STM dispuesto).

Entonces, situando una corriente constante de 2nA, y 50mV, con una resolución de 512 puntos en cada línea de barrido y un tiempo de 0.1s por punto, obtendríamos una imagen simulada como la que sigue (Figura 19a):

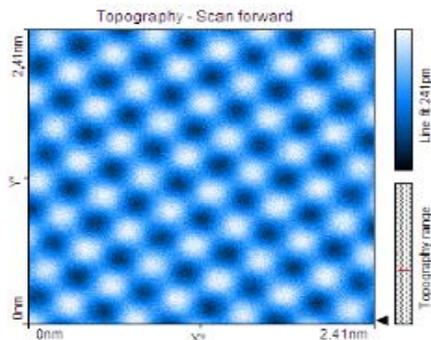


Figura 19a. Representación gráfica de la imagen bidimensional simulada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

donde se representan los puntos blancos como máximos globales y los puntos negros como mínimos globales de la posición de la punta. En una representación tridimensional (Figura 19b),

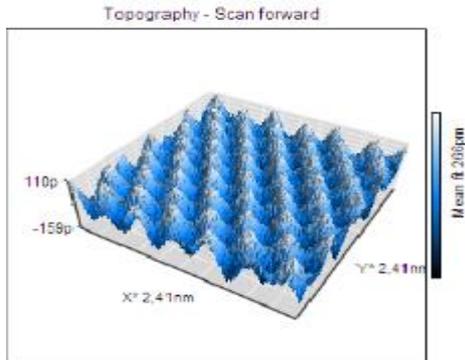


Figura 19b. Representación gráfica de la imagen tridimensional simulada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

veríamos una representación fiel del recorrido de la punta a lo largo de la muestra bajo las condiciones impuestas. Del mismo modo, podríamos representar la posición media (sobre la línea denotada por la flecha de la Figura 19a), que vendría descrita por la siguiente curva (Figura 19c):

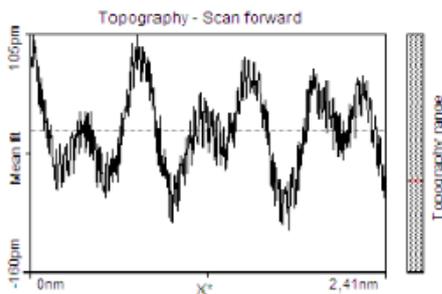


Figura 19c. Representación gráfica de la distancia entre la punta y la muestra simulada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

donde podemos observar dos máximos (siendo el máximo global aquel asociado al átomo β y el máximo local al átomo α) y dos mínimos por cada motivo del cristal (el mínimo local estaría asociado al punto donde se halla la energía mínima en la separación entre los átomos α y β , y el mínimo global estaría dado por el β'). Las oscilaciones locales están regidas por una variable aleatoria asociada al ruido.

Ahora bien, realizando una imagen real bajo las mismas condiciones, podemos obtener una gran cantidad de imágenes, todas ellas distintas entre sí. Una de ellas, que puede ser considerada aceptable, es la siguiente:

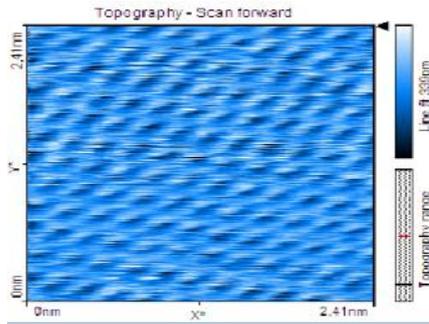


Figura 20. Representación gráfica de la imagen bidimensional real para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

De aquí, podemos ver que hay una notable diferencia con la predicción de la simulación. Así pues, vamos a ver a qué podría deberse la diferencia, entendiendo qué aproximaciones realizadas han podido provocar la discrepancia; y, por otra parte, qué factores habríamos de tener en cuenta para una mayor concordancia. De esta manera, vamos a clasificar las diferencias en tres grupos: “las perturbaciones puntuales”, “las perturbaciones locales” y “las perturbaciones globales”.

(a) Perturbaciones puntuales.

Diremos que la perturbación es puntual cuando hagamos referencia a las discrepancias producidas en un punto de la imagen.

Con ello, podemos ver, para empezar, que una de ellas debiera deberse a la temperatura, pues estamos teniendo en cuenta que la temperatura a la que estamos realizando el experimento, es tal que la distribución de Fermi-Dirac que rige la disposición electrónica es aproximadamente la función escalón. La afectación de la temperatura a la distribución es:

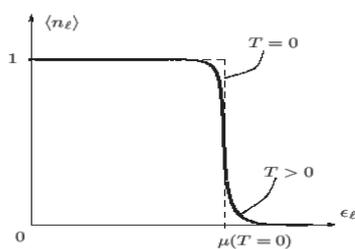


Figura 21. Representación gráfica de la distribución de Fermi-Dirac en función de la temperatura.

Por lo que habrá contribución electrónica en los puntos donde, a priori, no la debería haber (aunque sea pequeña), y viceversa. También habríamos de tener en cuenta que pueden existir impurezas en la muestra (dado que no puede tener una pureza del 100%). Así pues, ello implicará que las bandas de energía calculadas estarán ligeramente perturbadas.

Por otra parte, tenemos que tener en cuenta la influencia del ambiente, ya que no estamos realizando el experimento en estricto vacío. Es decir, que se generará una distinta perturbación para cada punto debido a la materia que pueda fluir entre la punta y la muestra en lo que dura la medida puntual.

(b) Perturbaciones locales.

La perturbación es local cuando la discrepancia sucede en una región de la imagen respecto al entorno de un punto dado.

Para dar cuenta de éstas, podemos ver que la muestra no será estrictamente plana. En otras palabras, sucederá que la muestra puede tener una cierta rugosidad (en superficies del orden de nanómetros), lo que provocará que haya regiones que queden más o menos resaltadas. Otro fenómeno a tener en cuenta es que, sobre la muestra, pueden depositarse nanopartículas que perturben la imagen en estas regiones.

Hay, aparte, otro fenómeno que contribuirá a modificaciones locales, y es que estamos suponiendo que la punta se encuentra en onda-s en todo momento, cuando puede suceder que su función de onda varíe a lo largo del recorrido debido a los múltiples factores que llegan a intervenir en la medida (el ruido, inclusive, provocado por un golpe sobre la mesa en el que se halla dispuesto el microscopio).

(c) Perturbaciones globales.

Definiremos una perturbación global como la discrepancia generada en toda la imagen realizada en la medida.

Para atender a esta diferencia, respecto a la muestra, debemos tener en cuenta que el plano muestral no es estrictamente perpendicular al eje OZ que contiene la punta. Es decir, que podría estar ligeramente inclinado. Además, aunque tratemos de solventar el problema de la no posesión de un cristal infinito, para el cual estamos realizando las correcciones, siempre deberíamos recordar que la aproximación TB se realiza “dentro” de un cristal, y nosotros lo aplicamos sobre la “superficie” del mismo. Aparte, estamos suponiendo una disposición AB para el cristal, cuando puede suceder que haya una ligera dislocación en el mismo (tanto en la red como respecto a la red).

Para la punta, es de notar, otra vez, que no poseemos una punta en onda-s. La razón de ello, primeramente, viene dada por la manufacturación de la misma (con lo que no podríamos achacar el efecto a la contribución de un solo átomo estrictamente); y, en consecuencia, ni siquiera estamos realizando barridos en onda-s (a priori). Luego, a medida que se realizan varias imágenes, puede observarse cómo éstas van a ir cambiando por el “desgaste” de la punta (a pesar de que, en principio, no existe contacto entre la punta y la muestra; de hecho, si existiera, sería preciso cambiar la punta por su extremada sensibilidad).

A pesar de todo lo anterior, podemos conseguir imágenes lo suficientemente nítidas como la siguiente (Figura 22a):

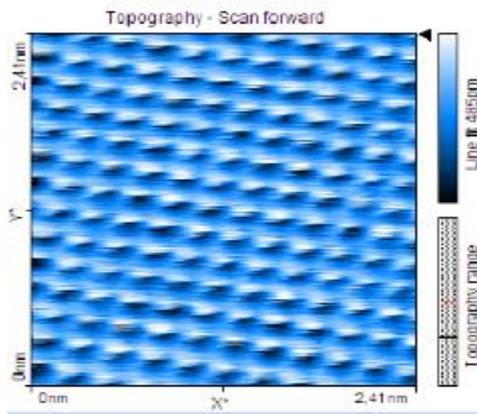


Figura 22a. Representación gráfica de la imagen bidimensional real para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

que tiene una mayor resolución. De aquí, podemos observar que las mayores discrepancias serán: puntualmente, a la distribución de temperaturas; localmente, a la rugosidad; y, globalmente, a la disposición planar. Realizando una representación en 3D (Figura 22b),

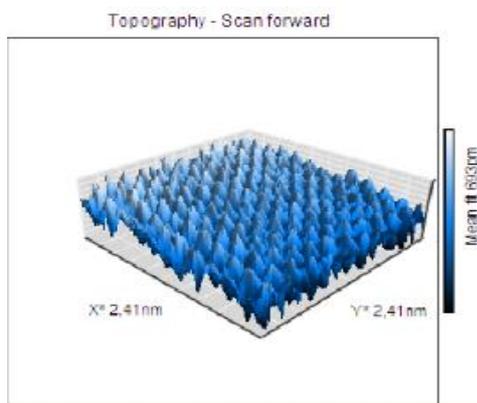


Figura 22b. Representación gráfica de la imagen tridimensional real para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

es más notorio el argumento realizado acerca de la perpendicularidad del plano que contiene la muestra con el eje de la punta, sin más que fijarnos en la línea imaginaria sobre el eje OX de la gráfica, cuyo promedio representaría el plano que contiene la muestra (que no es paralela al mismo eje como cabría esperar de la simulación).

Viendo la posición media (sobre la línea denotada por la flecha de la Figura 22a) (Figura 22c),

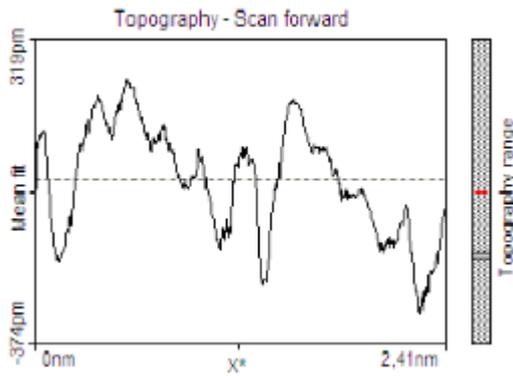


Figura 22c. Representación gráfica de la distancia entre la punta y la muestra real para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

podemos darnos cuenta de que el ruido no tiene tanta significación como antes (asociado al cuidado en la medida); sin embargo, puede observarse un mayor número de máximos y mínimos por cada motivo del cristal, lo que se debe a la perturbación local.

A pesar de todas las perturbaciones mencionadas anteriormente, seguimos pudiendo extraer información del material como el parámetro de red, el ángulo; e, incluso, la densidad de estados.

En la siguiente imagen, se ofrece una medida en la que se ha filtrado todo el ruido con el fin de destacar el posicionamiento de los máximos y los mínimos de la Figura 23a:

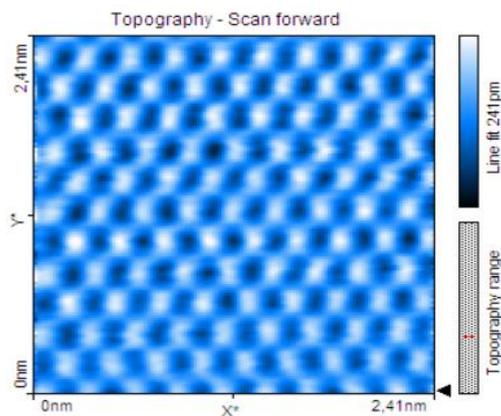


Figura 23a. Representación gráfica de la imagen bidimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

teniendo una representación mucho más suave que antes, cosa que es más visible en la representación 3D (Figura 23b)

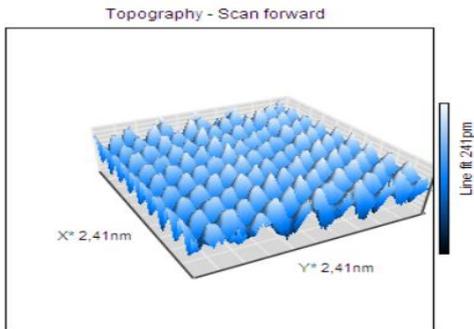


Figura 23b. Representación gráfica de la imagen tridimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

y en la curva de posición media de la punta (sobre la línea denotada por la flecha de la Figura 23a) (Figura 23c).

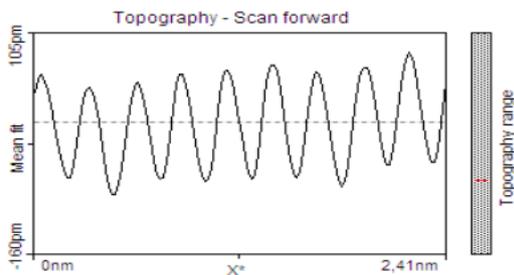


Figura 23c. Representación gráfica de la distancia entre la punta y la muestra real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

Puede notarse que aquí no se observan los dos máximos y los dos mínimos de antes con tanta nitidez, debido a la dirección considerada a la hora de tomar la media de la posición (la forma de ésta, está en relación con la consideración de los puntos que se tienen en cuenta a la hora de promediar). Eligiendo la dirección apropiada (Figura 23d), podemos ver más claramente esta asimetría (Figura 23e).

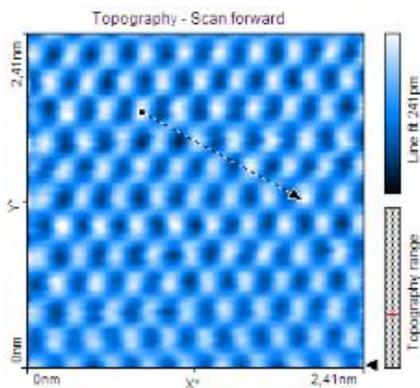


Figura 23d. Representación gráfica de la imagen bidimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante con la dirección de medida denotada (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

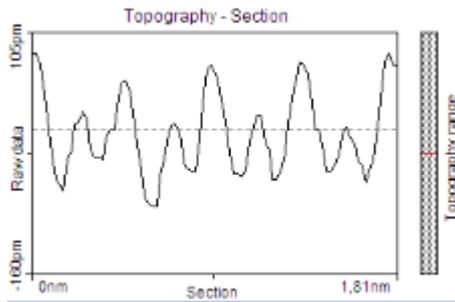


Figura 23e. Representación gráfica de la distancia entre la punta y la muestra real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante para la dirección denotada en la Figura 23d (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s).

Así mismo, podemos deducir cuál es la distancia entre dos máximos:

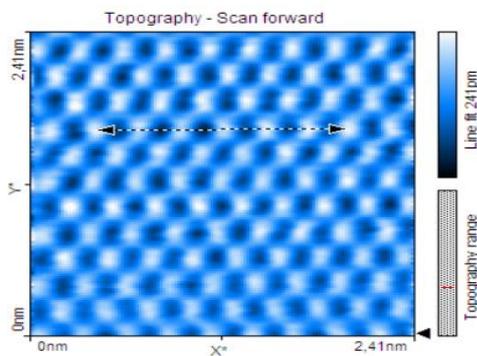


Figura 24. Representación gráfica de la imagen bidimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s), con la línea marcada para la medida de la distancia interatómica.

es de

$$d = 1.583\text{nm} \quad (2.60)$$

lo que implicará que entre dos átomos β la separación media será:

$$a_m = b_m = 2.64\text{\AA} \quad (2.61)$$

teniendo que el parámetro de red teórico es de

$$a_t = b_t = 2.46\text{\AA} \quad (2.62)$$

con lo que obtendríamos esta medida con una precisión del 93%.

Para la medida del ángulo,

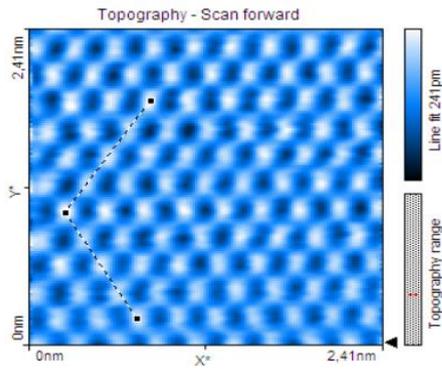


Figura 25. Representación gráfica de la imagen bidimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s), con las líneas marcadas para la medida del ángulo.

obtendríamos una graduación de:

$$\theta_m = 114.6^\circ ; \tag{2.63}$$

siendo así que, teóricamente, la cantidad debería ser:

$$\theta_t = 120^\circ . \tag{2.64}$$

Por consiguiente, tendremos una precisión del 96%. Además, tal y como quedaba dicho, también podríamos sacar cuál debería ser la densidad de estados en cada punto debido la naturaleza de la expresión para la conductancia túnel.

De este modo, partiendo de la siguiente imagen (Figura 20):

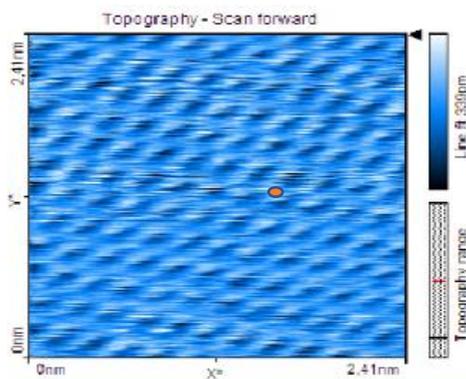


Figura 26. Representación gráfica de la imagen bidimensional real filtrada para el grafito hexagonal para la medida a intensidad constante (2nA, 50mV, 512pts, 0.1s), con el punto marcado para la medida de la densidad de estados.

podemos realizar, para el punto marcado (lo que fijaría la altura de la punta), una medida de la intensidad frente al voltaje aplicado, obteniendo una gráfica como la que sigue:

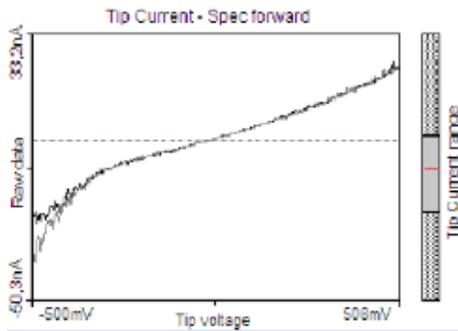


Figura 24. Representación gráfica de intensidad frente al voltaje para el punto marcado en la Figura 26.

De aquí, podemos observar que la conductancia es lineal en la región próxima al cero; mientras, se sale de la linealidad para voltajes altos, relativos al fenómeno estudiado, en módulo. Ello se debe a que estaríamos considerando una mayor profundidad para estos voltajes, lo que equivaldría a una no distinción en la intensidad. Así pues, para extraer de aquí cuál debería ser la densidad de estados, deberíamos calcular cómo varía la pendiente en cada punto. Por desgracia, el software del ordenador no realiza este cómputo debido a la versión empleada.

3. Resumen y conclusiones.

Hemos hecho uso del fenómeno túnel para poder estudiar cómo se podrían observar las superficies de los distintos materiales. Concretamente, nos hemos ceñido a la fase de grafito hexagonal del carbono para esta empresa. De este modo, empleando las distintas aproximaciones, hemos conseguido encontrar la forma que debería tener la intensidad túnel. Del mismo modo, en vista de su forma funcional, hemos realizado las correcciones de las bandas del grafito hexagonal para poder realizar una predicción de cómo debería ser la imagen que debiéramos obtener. Posteriormente, hemos realizado medidas reales con un STM en el modo de intensidad constante. A la vista de las discrepancias surgidas entre la imagen medida y la imagen simulada, hemos tratado de encontrar las razones por las que deben estar estas diferencias. Con todo ello, hemos podido descubrir cuál debiera ser el parámetro de red (con una aproximación del 93%), el ángulo entre los átomos (con una precisión del 96%), y hemos dado ciertas indicaciones para el cómputo de la densidad de estados en cada punto.

Ahora bien, con todo, cabría discutir qué ventajas y desventajas ofrece la microscopía túnel.

Como ventajas, es destacable la facilidad con la que podemos obtener la simetría que debiera poseer un material que estamos sometiendo a estudio (lo cual nos permitiría excluir muchas de las estructuras que debieran comprobarse para el estudio de rayos-X; puesto que, al fin y al cabo, los resultados de ambos experimentos deben casar). Además, tendríamos la posibilidad de encontrar la forma que tiene la densidad de estados del material en cada punto, dada la naturaleza de la fórmula de la resistencia túnel.

Como desventajas, cabe decir que el STM sólo se remite a conductores y a semiconductores, debido al porqué de su funcionamiento. Por otra parte, es extremadamente sensible al ruido y debe someterse a alto vacío para que la medida sea más precisa.

En comparación con el microscopio de fuerza atómica AFM, el método STM es obsoleto, ya que el primero permite medidas de la estructura para todo tipo de materiales (independientemente de su naturaleza conductora). No obstante, el STM es ventajoso respecto a posibilidad de medir la densidad de estados; y, cabe decir, que no puede generar perturbaciones en la superficie del material por no estar en contacto con el mismo (a diferencia del AFM).

4. Bibliografía.

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel; *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982).
- [3] C. Cohen, B. Diu, F. Laloe; *Quantum Mechanics (vol.1)*; John Wiley & Sons (1977).
- [4] J. Tersoff, D. R. Hamann; *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985).
- [5] R. J. Behm, N. García, H. Rohrer; *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*; Kluwer Academic Publishers (1990).
- [6] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin; *Solid State Physics*; Brooks/Cole (1976).
- [7] C. Cohen, B. Diu, F. Laloe; *Quantum Mechanics (vol.2)*; John Wiley & Sons (1977).
- [8] J. J. Sakurai; *Modern Quantum Mechanics*; Addison-Wesley Publishing Company (1994).
- [9] A. D. Gottlieb, L. Wesoloski; *Inst. Phys. Pub.* 17, R57 (2006).
- [10] C. J. Chen, *Phys. Rev. B* 42, 8841 (1990).
- [11] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1961).
- [12] S. Lounis; Lecture Notes of the 45th IFF Spring School; *Computing Solids - Models, ab initio methods and supercomputing* (Forschungszentrum Jülich, 2014).
- [13] A. P. Sutton; *Electronic Structure of Materials*; Clarendon Press (1993).
- [14] J. R. Hook, H. E. Hall; *Solid State Physics*; John Wiley & Sons (1991).
- [15] R. J. Dwayne Miller, H. A. Mizes, A. Samsavar; *Instructional Scanning Tunneling Microscope™ Workbook*; Burleigh Instruments, Inc. (1994).
- [16] D. Tománek, S. G. Louie; *Phys. Rev. B* 37, 8327 (1988).
- [17] J. Langfahl-Klabes; *Scanning Tunneling Microscopy (STM) – Operating Instruction and Experiments*; Phywe Systeme GmbH & Co. KG (2009).

